

4/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013621247

WPI Acc No: 2001-105455/ 200112

XRAM Acc No: C01-031164

Fire-retardant resin and a fire-retardant resin composition with low environmental load comprises a specified polyorgano siloxane graft copolymer obtained by grafting vinyl monomer onto polyorganosiloxane particles

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000264935	A	20000926	JP 9969448	A	19990316	200112 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9969448 A 19990316

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000264935	A		12	C08F-283/12	

Abstract (Basic): JP 2000264935 A

NOVELTY - Composition of a grafted copolymer obtained by graft polymerizing vinyl monomers to polyorganosiloxane particle is fire-retardant which does not deliver harmful gas at burning, and the resin excels in impact strength.

DETAILED DESCRIPTION - Fire-retardant resin comprises a polyorgano siloxane grafted copolymer obtained by graft polymerizing a vinyl monomer (B) in the presence of (A) polyorganosiloxane particle with average particle diameter of 0.008-0.2 micron. Also included is a claim for a fire-retardant resin composition comprises a thermoplastic resin 1-99 parts and said fire-retardant resin 1-99 parts (total 100 parts).

USE - Used in OA equipment, electric/electronic parts, architectural materials, etc..

ADVANTAGE - Product excels in balance of impact strength, surface appearance and fire retardancy.

pp; 12 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Said thermoplastic resin is acrylonitrile/styrene copolymer (AS), Acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) resin, acrylonitrile/acrylic rubber/styrene (AAS) resin and acrylonitrile/ethylene propylene rubber (AES) resin, etc..

Title Terms: FIRE; RETARD; RESIN; FIRE; RETARD; RESIN; COMPOSITION; LOW; ENVIRONMENT; LOAD; COMPRISE; SPECIFIED; SILOXANE; GRAFT; COPOLYMER; OBTAIN; GRAFT; VINYL; MONOMER; PARTICLE

Derwent Class: A14; A26

International Patent Class (Main): C08F-283/12

International Patent Class (Additional): C08F-002/44; C08L-023/12; C08L-023/16; C08L-025/06; C08L-025/12; C08L-025/16; C08L-027/06; C08L-033/12; C08L-051/08; C08L-067/00; C08L-069/00; C08L-071/12; C08L-077/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00B; A09-A01; A10-C03

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; D01; G0022-R D01 D51 D53 D12 D10 H0146; A999 A782; A999 A248-R

; S9999 S1456-R; H0011-R; H0088 H0011; L9999 L2528 L2506; P1445-R
F81 Si 4A

002 018; B9999 B5209 B5185 B4740

003 018; ND04; K9745-R; Q9999 Q9449 Q8173; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q6995-R
; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B5276-R; B9999 B4239

<02>

001 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12;
H0317; H0022 H0011; P1741 ; P0088 ; P0157

002 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12;
R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0317;
H0033 H0011; P0328 ; P1741 ; P0088 ; P0191

003 018; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53; R00817 G0475 G0260
G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12; R00708 G0102 G0022 D01
D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; H0317; H0033 H0011;
H0135 H0124; P1741 ; P0088

004 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;
R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83; R00817
G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12; H0317; H0033
H0011; H0124-R; P1150 ; P0088

005 018; ND04; K9745-R; Q9999 Q9449 Q8173; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q6995-R
; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B5276-R; B9999 B4239

006 018; A999 A248-R

<03>

001 018; R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A; R07702 G2299 G2266 D01 D23 D22
D31 D37 D40 D46 D50 D77 D88 F81 F86 Si 4A; R00708 G0102 G0022 D01
D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 H0146; R00817 G0475
G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12 H0146; A999 A782;
A999 A248-R; S9999 S1456-R; H0011-R; H0088 H0011; L9999 L2528 L2506
; H0033 H0011; P1456 P1445 F81 F86 D01 D11 D50 D82 Si 4A; P0055;
L9999 L2835; L9999 L2551 L2506; P1741 ; P0088

002 018; ND04; K9745-R; Q9999 Q9449 Q8173; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q6995-R
; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B5276-R; B9999 B4239

003 018; R00474 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89 F48; R01729 G2926
D00 F60 Fe 8B Tr O- 6A S-; C999 C099 C088 C000; C999 C293

004 018; D01 D11 D10 D50 D61-R D90 F08 F07 F38 F35 Na 1A; R08974 D01
D11 D10 D50 D61 D81 F27 F26 F63 Na 1A O- 6A S-; A999 A635 A624 A566
; A999 A771

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-264935
(P2000-264935A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12	4 J 0 0 2
2/44		2/44	C 4 J 0 1 1
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12	4 J 0 2 6
23/16		23/16	
25/06		25/06	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-69448	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成11年3月16日 (1999.3.16)	(72) 発明者	宮武 信雄 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24
		(72) 発明者	瀧川 和徳 兵庫県高砂市西畑1-13-2-304
		(72) 発明者	中森 大介 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-17
		(72) 発明者	濱口 茂樹 兵庫県宝塚市宝梅3-1-15
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂及びそれを含有する難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 燃焼時に有害なガスを発生させない低環境負荷の難燃樹脂の提供、ならびに該難燃樹脂を熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性に優れ、燃焼時に有害なガスを発生させない低環境負荷の難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 平均粒子径が0.008~0.2μmのポリオルガノシロキサン系粒子にビニル系単量体をグラフト重合してえられるグラフト共重合体からなる難燃樹脂を熱可塑性樹脂に配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が0.008～0.2μmのポリオルガノシロキサン系粒子(A)存在下にビニル系単量体(B)をグラフト重合してえられるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる難燃性樹脂。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン系粒子(A)5～99重量部に対してビニル系単量体(B)95～1重量部を合計量が100重量部となるようにグラフト重合させることによりえられる請求項1記載の難燃性樹脂。

【請求項3】 ビニル系単量体(B)が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、ハロゲン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1または2記載の難燃性樹脂。

【請求項4】 熱可塑性樹脂1～99重量部に対して請求項1、2または3記載の難燃性樹脂1～99重量部を合計量が100重量部となるように配合してなる難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂が、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-α-メチルスチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-α-メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリルゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコン複合ゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコン複合ゴム-α-メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリル/シリコン複合ゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体およびポリアミドからなる群からえられればたすくなくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項4記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性樹脂及びそれを含有する難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂は、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。しかし、熱可塑性樹脂は、一般に燃えやすいという欠点があり、種々の難燃剤の添加により改善が試みられている。たとえば、有機ハロゲン系化合物や有機リン

系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。

【0003】 これらの問題を解決すべく、ポリオルガノシロキサン系化合物(シリコンともいう)の添加により難燃性を発現させる検討が行なわれている。たとえば、特開昭54-36365号公報には、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコン樹脂を非シリコンポリマーに混練することで難燃性樹脂がえられることが記載されている。

【0004】 特公平3-48947号公報には、シリコン樹脂と第IIA族金属塩の混合物が熱可塑性樹脂に難燃性を付与すると記載されている。

【0005】 特開平8-113712号公報には、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10～150重量部とを混合することによって調製したシリコン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物をうる方法が記載されている。

【0006】 特開平10-139964号公報には、重量平均分子量が1万以上27万以下の溶剤に可溶なシリコン樹脂を芳香環を含有する非シリコン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物がえられることが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記公報記載のシリコン樹脂は、難燃性の付与がある程度認められるが、添加しすぎると樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させるので難燃性と耐衝撃性のバランスがとれた難燃性樹脂組成物をうることが困難であった。

【0008】 本発明の主旨とするところは、燃焼時に有害なガスを発生させない低環境負荷の難燃樹脂の提供であり、また該難燃樹脂を熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性に優れ、燃焼時に有害なガスを発生させない低環境負荷の難燃性樹脂組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定の平均粒子径を有するポリオルガノシロキサン系粒子存在下にビニル系単量体を重合してえられるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が難燃樹脂として使用できること、および該難燃樹脂を熱可塑性樹脂に配合することで耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】 すなわち、本発明は、平均粒子径が0.008～0.2μmのポリオルガノシロキサン系粒子

(A)存在下にビニル系単量体(B)をグラフト重合してえられるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる難燃性樹脂(請求項1)、ポリオルガノシロキ

サン系粒子 (A) 5~99部 (重量部、以下同様) に対してビニル系単量体 (B) 95~1部を合計量が100部となるようにグラフト重合させることによりえられる請求項1記載の難燃性樹脂 (請求項2)、ビニル系単量体 (B) が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、ハロゲン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載の難燃性樹脂 (請求項3)、熱可塑性樹脂1~99部に対して請求項1、2または3記載の難燃性樹脂1~99部を合計量が100部となるように配合してなる難燃性樹脂組成物 (請求項4)、熱可塑性樹脂が、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体 (ABS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体 (AAS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリルゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコーン複合ゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコーン複合ゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリル/シリコーン複合ゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体 (AES樹脂)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体およびポリアミドからなる群からえられた少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項4記載の難燃性樹脂組成物 (請求項5) に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性樹脂は、平均粒子径が0.008~0.2 μ mのポリオルガノシロキサン系粒子 (A) 存在下でビニル系単量体 (B) を重合してえられるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなるものである。

【0012】前記ポリオルガノシロキサン系粒子は、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる平均粒子径が0.008~0.2 μ mであり、好ましくは0.01~0.1 μ mである。該平均粒子径が0.008 μ m未満のものをうることは困難な傾向にあり、0.2 μ mをこえるばあいには、難燃性が悪くなる傾向にある。

【0013】前記ポリオルガノシロキサン系粒子は、たとえば、オルガノシロキサンおよび (または) 2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物およびビニル系重合性基含有シラン化合物よりなるポリオルガノシロキサン形成成分を重合することによりうることができる。

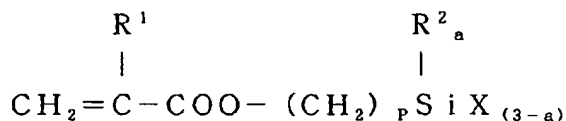
【0014】前記オルガノシロキサンおよび (または) 2官能シラン化合物は、ポリオルガノシロキサン鎖の主骨格を構成する成分であり、オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロシロキサンなどの環状シロキサン、直鎖状オルガノシロキサンオリゴマーなど、2官能シラン化合物の具体例としては、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは、経済性および難燃性が良好という点からオクタメチルシクロテトラシロキサンまたは2種以上の環状シロキサンからなる混合物を30~99% (重量%、以下同様)、さらには50~99%を含み、残りの成分としてはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが1~70%、さらには1~50%を含むものが好ましく用いられる。

【0015】前記3官能以上のシラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物と共重合することによりポリオルガノシロキサンに架橋構造を導入してゴム弾性を付与するための成分、すなわちポリオルガノシロキサンの架橋剤として用いられる。具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどの4官能、3官能のアルコキシシラン化合物などがあげられる。これらのなかではテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランが架橋効率の高さの点から好ましく用いられる。

【0016】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物などと共重合し、共重合体の側鎖または末端にビニル系重合性基を導入するための成分であり、このビニル系重合性基は後述するビニル系単量体 (B) から形成されるビニル系 (共) 重合体と化学結合する際のグラフト活性点として作用する。さらには、ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて架橋結合を形成させることができ架橋剤としても使用できる成分でもある。このときのラジカル重合開始剤は後述のグラフト重合において使用されうるものと同じものが使用できる。なお、ラジカル反応によ

て架橋させればあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0017】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物の



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、 R^2 は炭素数1~6の1価の炭化水素基、 X は炭素数1~6のアルコキシ基、 a は0、1または2、 p は1~6の数を示す)で表

具体例としては、たとえば、一般式 (I) :

【0018】

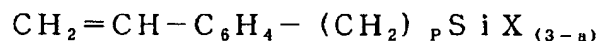
【化1】



わされるシラン化合物、一般式 (II) :

【0019】

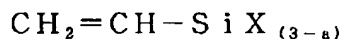
【化2】



(式中、 R^2 、 X 、 a 、 p は一般式 (I) と同じ) で表わされるシラン化合物、一般式 (III) :

【0020】

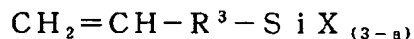
【化3】



(式中、 R^2 、 X 、 a 、 p は一般式 (I) と同じ) で表わされるシラン化合物、一般式 (IV) :

【0021】

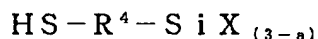
【化4】



(式中、 R^2 、 X 、 a 、 p は一般式 (I) と同じ、 R^3 は炭素数1~6の2価の炭化水素基を示す) で表わされるシラン化合物、一般式 (V) :

【0022】

【化5】



(式中、 R^2 、 X 、 a 、 p は一般式 (I) と同じ、 R^4 は炭素数1~18の2価の炭化水素基を示す) で表わされるシラン化合物などがあげられる。

【0023】一般式 (I) ~ (V) の R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、また、 X の具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式 (IV) の R^3 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などがあげられ、一般式 (V) の R^4 の具体

例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などがあげられる。

【0024】一般式 (I) で表わされるシラン化合物の具体例としては、たとえば β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどが、一般式 (II) ので表わされるシラン化合物の具体例としては、 p -ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、 p -ビニルフェニルトリメトキシシラン、 p -ビニルフェニルトリエトキシシラン、 p -ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどが、一般式 (III) で表わされるシラン化合物の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが、一般式 (IV) で表わされるシラン化合物の具体例としては、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどが、一般式 (V) で表わされるシラン化合物の具体例としては、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

これらのなかでは一般式 (I)、一般式 (II)、一般式 (V) で表わされるシラン化合物が経済性の点から好ましく用いられる。

【0025】なお、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物がトリアルコキシシラン型であればあいには、架橋剤としても作用する。

【0026】前記オルガノシロキサン、2官能シラン化

合物、3官能以上のシラン化合物、およびビニル系重合性基含有シラン化合物の重合時の使用割合は、通常、オルガノシロキサンおよび/または2官能シラン化合物（オルガノシロキサンと2官能シラン化合物との割合は、通常重量比で100/0~0/100、さらには98/2~40/60）50~100%、さらには60~98%、3官能以上のシラン化合物0~50%、さらには1~39%、ビニル系重合性基含有シラン化合物0~40%、さらには1~30%であるのが好ましい。

【0027】前記オルガノシロキサンおよび2官能シラン化合物の使用割合が50%未満のばあいには、樹脂が脆くなる傾向がある。また、3官能以上のシラン化合物およびビニル系重合性基含有シラン化合物は任意成分であるが、使用割合が多すぎるばあい、えられる樹脂が脆くなる傾向がある。

【0028】前記ポリオルガノシロキサン系粒子は、たとえば、前記オルガノシロキサンおよび（または）2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物および要すればビニル系重合性基含有シラン化合物からなるポリオルガノシロキサン形成成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。

【0029】前記乳化重合は、たとえば、前記ポリオルガノシロキサン形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数 μm 以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~50%を先に酸性状態で加熱して乳化重合し、つづいて、えられたポリオルガノシロキサン存在下で残りのエマルジョンを追加して重合することが好ましい。

【0030】かかる方法でえられるポリオルガノシロキサン系粒子の平均粒子径は、乳化剤の量により0.008~0.2 μm の範囲で制御可能である。該ポリオルガノシロキサン系粒子の粒子径分布の変動係数（100 \times 標準偏差/平均粒子径（%））は、樹脂の成形体表面外観が良好という点で、好ましくは10~100%、さらには好ましくは20~60%に制御するのが望ましい。

【0031】なお、数 μm 以上のエマルジョン滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製できる。

【0032】前記乳化重合では、酸性状態で乳化能を失わない乳化剤が用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、

(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョ

ンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さらに、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルスルホン酸はポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用するので特に好ましい。

【0033】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することでえられ、pHは生産設備を腐食させないことや適度な重合速度がえられるという点で1~3に調整することが好ましく、さらに1.2~2.5に調整することがより好ましい。

【0034】重合のための加熱は適度な重合速度がえられるという点で60~120℃が好ましく、70~100℃がより好ましい。

【0035】なお、酸性状態下ではポリオルガノシロキサンの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをうるためには、ポリオルガノシロキサン形成成分の重合を60℃以上で行ったあと室温以下に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0036】かくして、えられるポリオルガノシロキサン系粒子は、たとえば、オルガノシロキサンおよび（または）2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物から形成されたばあい、それらは通常ランダムに共重合して架橋された網目構造を有している。また、ビニル系重合性基含有シラン化合物を共重合したばあい、ビニル系重合性基を有した架橋構造を有したものとなる。さらに、後述するグラフト重合時に用いられるようなラジカル重合開始剤によってビニル系重合性基間をラジカル反応により架橋させたばあい、ビニル系重合性基間が化学結合した架橋構造を有し、かつ一部未反応のビニル系重合性基が残存したものとなる。該ポリオルガノシロキサン系粒子のトルエン不溶分量（該粒子0.5gをトルエン80mlに室温で24時間浸漬したばあいのトルエン不溶分量）は、難燃効果の点から、20~95%が好ましく、さらには30~95%がより好ましい。

【0037】前記プロセスでえられたポリオルガノシロキサン系粒子にビニル系単量体(B)をグラフト重合させることによりポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる難燃樹脂がえられる。

【0038】前記難燃樹脂は、前記ポリオルガノシロキサン系粒子にビニル系単量体(B)がグラフトした構造のものであり、そのグラフト率は1~500%、さらには5~300%のものが、難燃性-耐衝撃性のバランス

が良好な点から好ましい。

【0039】前記ビニル系単量体(B)は、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる難燃樹脂をうために使用される成分であるが、さらには該難燃樹脂を熱可塑性樹脂に配合して難燃化を付与するばあいには、難燃樹脂と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂に難燃樹脂を均一に分散させるために使用される成分でもある。

【0040】ビニル系単量体(B)の使用量は、前記ポリオルガノシロキサン系粒子5~99部、さらに10~99部に対して合計量が100部になるように95~1部、さらには90~1部であるのが好ましい。

【0041】前記ビニル系単量体(B)の使用量が多すぎるばあいには、難燃性が十分発現しなくなり、少なすぎるばあいは、成形体表面外観または耐衝撃性が悪くなる傾向にある。

【0042】前記ビニル系単量体(B)としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0043】前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキサン系粒子(A)のエマルジョン中で前記ビニル系単量体(B)のラジカル重合を行なえばよい。また、ビニル系単量体(B)は、1段で重合させてもよく2段以上で重合させてもよい。

【0044】前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などとくに限定なく行なうことができる。

【0045】前記ラジカル重合開始剤としてはクメンハイドロパーオキシド、 t -ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ- t -ブチルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあ

げられる。これらのなかでは、有機過酸化物または無機過酸化物が高い反応性を有するという点から好ましく使用される。

【0046】また、前記レドックス系で使用される還元剤としては硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/エチレンジエアミン酢酸塩などの混合物などがあげられる。

【0047】前記ラジカル重合開始剤の使用量は、用いられるポリオルガノシロキサン成分100部に対して、通常、0.005~20部、さらには0.01~10部であり、とくには0.03~5部であるのが好ましい。前記ラジカル重合開始剤の量が0.005部未満のばあいには反応速度が低く、生産効率がわるくなる傾向があり、20部をこえると反応中の発熱が大きくなり生産が難しくなる傾向がある。

【0048】また、ラジカル重合の際に要すれば連鎖移動剤も使用できる。該連鎖移動剤は通常の乳化重合で用いられているものであればよく、とくに限定はされない。

【0049】前記連鎖移動剤の具体例としては、 t -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 n -テトラデシルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0050】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、ビニル系単量体(B)100部に対して0.01~5部であることが好ましい。前記連鎖移動剤の量が0.01部未満のばあいには用いた効果がえられず、5部をこえると重合速度が遅くなり生産効率が低くなる傾向がある。

【0051】また、重合時の反応温度は、通常30~120℃であるのが好ましい。

【0052】前記重合では、ポリオルガノシロキサン系粒子(A)がビニル系重合性基を含有するばあいにはビニル系単量体(B)がラジカル重合開始剤によって重合する際に、ポリオルガノシロキサン系粒子(A)のビニル系重合性基と反応することにより、グラフトが形成される。ポリオルガノシロキサン系粒子(A)にビニル重合性基が存在しないばあい、特定のラジカル開始剤、たとえば t -ブチルパーオキシラウレートなどを用いれば、ケイ素原子に結合したメチル基などの有機基から水素を引く抜き、生成したラジカルによってビニル系単量体(B)が重合しグラフトが形成される。

【0053】また、ビニル系単量体(B)のうちの0.1~30%、好ましくは0.5~20%をビニル系重合性基含有シラン化合物を用いて重合し、pH5以下の酸性状態で再分配反応させてもグラフトが生成する。これは、酸性状態ではポリオルガノシロキサンの主骨格のSi-O-Si結合は、切断と生成の平衡状態にあるの

で、この平衡状態でビニル系単量体とビニル系重合性基含有シラン化合物を共重合すると、重合によって生成中あるいは生成したビニル系共重合体の側鎖のシランがポリオルガノシロキサン鎖と反応してグラフトが生成するのである。該ビニル系重合性基含有シラン化合物は、ポリオルガノシロキサン系粒子(A)の製造時に必要あれば使用されるものと同じものでよく、該ビニル系重合性基含有シラン化合物の量が0.1%未満のばあいには、ビニル系単量体(B)のグラフトする割合が低下し、30%をこえるばあいには、エマルジョンの安定性が低くなる傾向にある。

【0054】なお、ポリオルガノシロキサン系粒子の存在下でのビニル系単量体(B)の重合では、グラフト共重合体の枝にあたる部分(ここでは、ビニル系単量体(B)の重合体)が幹成分(ここではポリオルガノシロキサン系粒子(A))にグラフトせずに枝成分だけで単独に重合してえられるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物としてえられるが、本発明においてはこの両者を併せてグラフト共重合体という。

【0055】乳化重合によってえられたグラフト共重合体からなる難燃樹脂は、エマルジョンからポリマーを分離して使用してもよく、エマルジョンのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばエマルジョンに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりエマルジョンを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0056】このようにしてえられるグラフト共重合体からなる難燃樹脂は、それ自体、難燃性を有した樹脂(ポリマーを分離したものまたはエマルジョンのままのもの)であり、また各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を与える。

【0057】前記熱可塑性樹脂の好ましい具体例としては、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリルゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコーン複合ゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコーン複合ゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリル/シリコーン複合ゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)、ポ

リカーボネート、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体およびポリアミドなども用いることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0058】これらのなかで、耐衝撃性-難燃性バランスが特に良好な点から、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリルゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコーン複合ゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-アクリル/シリコーン複合ゴム- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリル/シリコーン複合ゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどがより好ましい。

【0059】熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる難燃樹脂の添加量としては、耐衝撃性-難燃性バランスが良好な点から好ましくは、熱可塑性樹脂1~99部、好ましくは1~95部に対して難燃樹脂1~99部、好ましくは5~99部を合計量が100部となるように配合することが望ましい。

【0060】前記エマルジョンから分離されたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる難燃樹脂の粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0061】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することができる。

【0062】前記熱可塑性樹脂が乳化重合法で製造されるばあいには、該熱可塑性樹脂のエマルジョンとポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる難燃樹脂のエマルジョンとをいずれもエマルジョンの状態でブレンドしたのち、共凝固させることにより熱可塑性樹脂組成物をうることも可能である。

【0063】えられた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0064】えられた成形品は耐衝撃性および難燃性に優れたものとなる。

【0065】

【実施例】本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0066】なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

〔重合転化率〕エマルジョンを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、100×固形成分量/仕込み単量体量(%)で算出した。

〔トルエン不溶分量〕エマルジョンから乾燥させてえられたポリオルガノシロキサン系粒子の固体0.5gを室温にてトルエン80mlに24時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離してポリオルガノシロキサン系架橋粒子のトルエン不溶分の重量分率(%)を測定した。

〔グラフト率〕グラフト共重合体1gを室温にてアセトン80mlに48時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離して求めたグラフト共重合体の不溶分量(w)を求め、次式によりグラフト率を算出した。

【0067】グラフト率(%) = $100 \times \{ (w-1 \times \text{グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率}) / (1 \times \text{グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率}) \}$

〔平均粒子径〕ポリオルガノシロキサン系粒子およびグラフト共重合体の平均粒子径をエマルジョンの状態で測定した。測定装置として、パシフィック・サイエンティフィック(PACIFIC SCIENTIFIC)社製のNICOMP MODEL 370粒子径アナライザーを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)および粒子径分布の変動係数(標準偏差/数平均粒子径

(%)) を測定した。

〔耐衝撃性〕ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/4インチバーまたはノッチつき1/8インチバーを用いて23℃でのアイゾット試験により評価した。

〔難燃性〕UL94 V試験およびUL94 HB試験により評価した。

〔表面外観性〕難燃性評価に用いる試験片を目視観察して次の基準で表面外観性を評価した。

【0068】

○: 表面外観性良好

△: 表面にすじ状模様が見られる。

【0069】

×: 表面にすじ状模様、剥離が見られる。

【0070】また、用いた原材料を以下にまとめて表す。

PC: ポリカーボネート 出光石油化学(株)製タフロンA-2200

AAS: 実施例2で製造されたAAS樹脂

S-1: 参考例1で製造されたポリオルガノシロキサン系粒子

S-2: 参考例2で製造されたポリオルガノシロキサン系粒子

SG-1: 実施例1で製造されたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体

SG-2: 実施例2で製造されたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体

SG-3: 実施例3で製造されたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体

SG'-1: 比較例1で製造されたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体

参考例1 ポリオルガノシロキサン系粒子(S-1)の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

【0071】

成分	量(部)
純水	200
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	2.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	20

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5ロフラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、90℃に約40分かけて昇温後、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)を2.0部添加し、90℃で3時間反応させ、ポリオルガノシロキサンを含むエマルジョンを調製した。このときの重合転化率は84%であった。また、エマルジョン中

のポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.03μmであった。エマルジョンのpHは2.0であった。

【0072】別途、次の成分からなる混合物をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分含有エマルジョンを調製した。

【0073】

成分	量(部)
純水	70
SDBS	0.5
D4	55

γ-アクリロイルオキシ

プロピルトリメトキシシラン (TSA)

5

前記ポリオルガノシロキサンを含むエマルジョンを攪拌しながら、調製したポリオルガノシロキサン形成成分含有エマルジョンを一括で添加した。添加1時間後にジフェニルジメトキシシラン20部を2時間かけて滴下添加し、さらに3時間反応を続けた。その後、25℃に冷却して、20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで8.2に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン系粒子を含むエマルジョンをえた。重合転化率、ポリオ

ルガノシロキサン系架橋粒子のエマルジョンの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。

【0074】参考例2 ポリオルガノシロキサン系粒子(S-2)の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

【0075】

成分	量 (部)
純水	200
DBSA	1
D4	75
TSA	5

さらに、このエマルジョンを圧力300kg/cm²に設定した高圧ホモジナイザーに2回通した。えられたエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5ロフラスコに仕込み、90℃に約40分かけて昇温後、1時間反応させたのち、ジフェニルジメトキシシラン20部を2時間かけて滴下添加

し、さらに3時間反応させた。その後、25℃に冷却して20時間保持した後、系のpHを水酸化ナトリウムで8.0に戻して重合を終了した。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

	参考例1	参考例2
ポリオルガノシロキサン系粒子	S-1	S-2
重合転化率 (%)	87	87
平均粒子径 (μm)	0.06	0.35
変動係数 (%)	40	35
トルエン不溶分量 (%)	73	77

実施例1および比較例1

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5ロフラスコに、純水250部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム (EDTA) 0.01部、硫酸第一鉄0.0025部および表2に示されるポリオルガノシロキサン系粒子を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表2に示される単量体とラジカル重合開始剤の混合物を6時間かけて滴下添加したのち、60℃で1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のエマルジョンをえた。つづいて、エマルジョンに塩化カルシウム2部を添加して、凝固したのち、脱水乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-1 およびSG'-1) の粉体をえた。重合転化率、平均粒子径、グラフト率を表2に示す。

【0077】実施例1または比較例1でえられたグラフ

ト共重合体 (SG-1またはSG'-1) の粉体100部に対して、フェノール系安定剤 (旭電化工業 (株) 製、商品名AO-20) 0.2部およびエチレンビスステアリルアמיד0.5部を配合し、単軸押出機 (田端機械 (株) 製 HW-40-28) で230℃に加熱して熔融混練し、ペレットを作成した。このペレットを用いて、シリンダー温度230℃に設定した (株) ファナック (FANUC) 製のFAS100B射出成形機で1/8インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0078】結果を表2に示す。

【0079】なお、表2の中のANはアクリロニトリル、Stはスチレン (以上、単量体)、CHPはクメンハイドロパーオキシド (ラジカル重合開始剤) をそれぞれ示す。

【0080】

【表2】

		実施例1	比較例1
ポリオルガノシロキサン (部)	S-1	15	—
	S-2	—	15
グラフト単量体及び ラジカル重合開始剤 (部)	St	59.5	59.5
	AN	25.5	25.5
	CHP	0.17	0.17
グラフト共重合体		SG-1	SG'-1
重合転化率 (%)		99	99
平均粒子径 (μm)		0.10	0.60
グラフト率 (%)		220	200
難燃性 HB試験		HB	—

難燃性 HB試験における「—」印はいずれも規格外であることを示す

表2の難燃試験の結果より、本発明のグラフト共重合体は難燃性を有することがわかり、難燃樹脂として効果的であることがわかる。

【0081】実施例2

AAS (アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体) 樹脂の改良

(1) ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-2) の製造

実施例1において、ポリオルガノシロキサン系粒子 (S-1) を70部に、Stを21部、ANを9部、CHPを0.06にして、該グラフト単量体と該ラジカル重合

成分	量 (部)
純水	200
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	0.005
SFS	0.4
EDTA	0.01
硫酸第1鉄	0.0025

つぎに、系をチッ素ガス気流下で攪拌しながら45℃に保ち、次の単量体混合物の15%を一括で仕込み、1時間攪拌したのち、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを0.3部添加した。そののち、残りの単量体混合物を

成分	量 (部)
アクリル酸ブチル	60
CHP	0.1

えられたエマルジョンの固形分含有率は23%であり、平均粒子径は0.30μmであった。また、前記単量体混合物の重合転化率は99%であった。

【0084】つづいて、系を65℃に保ち、次の単量体

成分	量 (部)
St	28
AN	12
CHP	0.1

エマルジョンの固形分含有率は33%であり、前記単量体混合物の重合転化率は99%であった。

【0086】つづいて、別途、以下のようにしてAN-St共重合体のエマルジョンを調製した。攪拌機、還流

成分	量 (部)
----	-------

開始剤の混合成分の滴下を3時間にわたってした以外は、実施例1と同様にしてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-2) のラテックスを製造した。重合転化率は99%、平均粒子径0.07μm、グラフト率は35%であった。

(2) AAS樹脂エマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、次の成分を一括して仕込んだ。

【0082】

4時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間攪拌をつづけて重合を完了し、ポリアクリル酸ブチルゴムエマルジョンをえた。

【0083】

混合物を4時間かけて滴下した。追加後、2時間攪拌をつづけて重合を完了し、ポリアクリル酸ブチルゴム系グラフト共重合体のエマルジョンをえた。

【0085】

冷却器、チッ素ガス吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、次の成分を一括して仕込んだ。

【0087】

量 (部)

純水	200
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	1.0
SFS	0.4
EDTA	0.01
硫酸第1鉄	0.0025

つぎに、系をチッ素ガス気流下で攪拌しながら65℃に保ち、次の単量体混合物を6時間かけて滴下した。また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを重合1時間目に0.5部、3時間目に0.5部添加した。滴下終了

成分	量(部)
St	70
AN	30
CHP	0.2

えられたエマルジョンの固形分含有率は33%であり、前記単量体混合物の重合転化率は99%であった。

【0089】前記AN-St共重合体エマルジョンとグラフト共重合体のエマルジョンとをポリアクリル酸ブチルゴム量が固形分換算で20%になるように混合して、AAS樹脂のエマルジョンをえた。

(3) AAS樹脂組成物の製造

えられたAAS樹脂エマルジョンと(1)でえられたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(SG-2)のエマルジョンとを、ポリオルガノシロキサンが固形分換算で15%になるように混合してAAS樹脂組成物のエマルジョンをえた。

【0090】えられたAAS樹脂組成物のエマルジョンを塩化カルシウム2部を用いて凝固したのち、脱水乾燥してAAS樹脂組成物を調製した。

【0091】えられたAAS樹脂組成物の樹脂粉体100部に対して、フェノール系安定剤(旭電化工業(株)製、商品名AO-20)0.2部およびエチレンビスステアリアルアמיד0.5部を配合し、単軸押出機(田端機械(株)製HW-40-28)で240℃に加熱して熔融混練し、ペレットを作成した。このペレットを用いて、シリンダー温度240℃に設定した(株)ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/4インチのアイゾット試験片および1/8インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0092】結果を表3に示す。

【0093】比較例2

実施例2においてグラフト共重合体(SG-2)のエマルジョンの代わりに、参考例1で製造したポリオルガノシロキサン系粒子(S-1)のエマルジョンを用いてポリオルガノシロキサンが固形分換算で15%になるように混合してAAS樹脂組成物のエマルジョンをえた以外は実施例2と同様にして評価した。

【0094】結果を表3に示す。

【0095】比較例3

実施例2においてグラフト共重合体(SG-2)のエマ

ルジョンを用いない以外は実施例2と同様にして評価した。

【0088】

後、1時間攪拌をつづけて重合を完了し、AN-St共重合体エマルジョンをえた。

【0096】結果を表3に示す。

【0097】

【表3】

	実施例2	比較例2	比較例3
難燃性 HB試験	HB	—	—
アイゾット試験 (kg·cm/cm) : 23℃	22	12	10
表面外観性	○	○	○

難燃性 HB試験における「—」印はいずれも規格外であることを示す。

表3の結果より、本発明のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(SG-2)をAAS樹脂に配合することで、耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物がえられることがわかる。

【0098】実施例3

ポリカーボネート樹脂の難燃化

(1) ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(SG-3)の製造

実施例1における、ポリオルガノシロキサン系粒子を92部に、グラフト単量体成分のStおよびANの代わりにメタクリル酸メチルを8部用いて、かつCHPの代わりに α -ブチルヒドロパーオキシド0.02部用いて、該メタクリル酸メチルの添加を一括添加した以外は、実施例1と同様にしてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(SG-3)の粉体をえた。重合転化率は99%、平均粒子径0.06 μ m、グラフト率は8%であった。

(2) ポリカーボネート(PC)樹脂組成物

PC樹脂の粉体100部に対して(1)でえられたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(SG-3)の粉体をポリオルガノシロキサンの含量が6%になるように配合してPC組成物をえた。

【0099】えられた配合物を2軸押出機(日本製鋼所(株)製TEX44SS)で280℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダ

一温度270℃に設定した(株)ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/12インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0100】結果を表4に示す。

【0101】比較例4

実施例3においてグラフト共重合体(SG-3)の代わりに、参考例1でえられたポリオルガノシロキサン系粒子(S-1)のエマルジョンに塩化カルシウム2部を添加して凝固、脱水、乾燥してえたポリオルガノシロキサンゴム状物を用いて、ポリオルガノシロキサンの含量が6%になるように配合してPC樹脂組成物をえた以外は、実施例3と同様にして評価した。

【0102】結果を表4に示す。

【0103】比較例5

実施例3においてグラフト共重合体(SG-3)を用いず、PC樹脂のみを用いて実施例3と同様にして評価した。

【0104】結果を表4に示す。

【0105】

【表4】

	実施例3	比較例4	比較例5
難燃性 V試験	V-0	V-0	-
アイゾット試験 (kg·cm/cm): 23℃	95	85	80
表面外観性	○	△	○

難燃性 V試験における「-」印はいずれも規格外であることを示す。

表4から、本発明のグラフト共重合体とPC樹脂からなる組成物は難燃性、表面外観および耐衝撃性のバランスが優れることがわかる。

【0106】

【発明の効果】本発明により、燃焼時に有害なガスを発生させない低環境負荷の難燃樹脂をうることができ、また該難燃樹脂を熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物をうることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 8 L 25/12
25/16
27/06
33/12
51/08
67/00
69/00
71/12
77/00

C 0 8 L 25/12
25/16
27/06
33/12
51/08
67/00
69/00
71/12
77/00

Fターム(参考) 4J002 BB12X BC03X BC06X BC07X
BC09X BD04X BG06X BN06X
BN12X BN15X BN17W CF00X
CG00X CH07X CL00X GC00
GL00 GQ00
4J011 KA02 KB19 PA99 PB06 PB29
PC02 PC06 SA76 SA79 SA85
4J026 AB44 BA05 BA06 BA10 BA11
BA27 BA34 BB03 DA04 DA07
DA15 DB04 DB08 DB12 DB14
DB15 DB16 EA04 FA03 GA01
GA09